Einwirkung

von

Aceton auf para Amidoazobenzol

und ein

di α—di γ Tetramethyldichinolylin

aus Benzidin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer

Hohen Philosophischen Facultät

der

Universität Rostock

vorgelegt

von

Constantin Schestopal

aus Odessa.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1887.

Referent: Prof. Dr. Jacobsen.

Seinem lieben Schwager und Schwester

Ch. und E. Aglitzky

in dankbarer Liebe

gewidmet

vom Verfasser.

Ein Theil vorliegender Arbeit ist im chemisch-technischen Laboratorium der technischen Hochschule in Karlsruhe, der andere im hiesigen chemischen Universitätslaboratorium ausgeführt worden.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Hofrath Prof. Dr. C. Engler und Herrn Prof. Dr. O. Jacobsen meinen innigsten Dank auszusprechen für den warmen Antheil und die vielfachen Rathschläge, die sie mir im Verlaufe dieser Studien haben zu Theil werden lassen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553607_0144

Einwirkung von Aceton auf p. Amidoazobenzol.

Unter den stickstoffhaltigen Basen der aromatischen Reihe bilden die Alkaloide eine ganz besondere Körperklasse mit gewissen eigenthümlichen Gruppenreactionen.

Sie sind fast alle als Derivate des Pyridins resp. Chinolins aufzufassen. Letztere entstehen auch bei der trockenen Destillation vieler Alkaloide.

Einen sehr charakteristischen Zusammenhang zwischen den Chinolinen und Alkaloiden veranschaulicht die von M. Dittmar[1]) ermittelte Reaction. Diese besteht darin, dass die Salzsäure-Lösungen beider Körper-Klassen mit einer Chlorjodlösung hellgelbe, krystallinische, schwer lösliche Additionsprodukte bilden, die beim Behandeln mit Ammoniak oder Natronlauge sich unter Schwärzung zersetzen.

Diese nur den Alkaloiden und Chinolinen (Pyridinen) eigenthümliche Reaction ist bedingt durch das Stickstoffatom des Pyridinkerns, an das sich das Chlorjodmolecül anlagert.

Die ausserordentliche Wichtigkeit der Alkaloide und ihre nahe Beziehung zu den Chinolinen hat in der letzten Zeit vielfache Untersuchungen der letzteren veranlasst und zur Auffindung zahlreicher Synthesen der Chinoline geführt. Bei genauerer Betrachtung der chemischen Vorgänge bei diesen Synthesen lässt sich eine bei ihnen allen auftretende Analogie bemerken, die zur folgenden Regel der Chinolinbildung führt:

Ein Chinolin oder eines seiner Derivate entsteht nur dann, wenn ein ungesättigter Aldehyd oder ein ungesättigtes Keton auf Anilin einwirkt oder auf solche am Benzolkern substituirte Aniline, in denen eine Orthostellung zur Amidogruppe frei ist. Hierbei kann auch der ungesättigte Aldehyd- oder Ketonrest sich schon als Seitenkette in der Orthostellung zur Amidogruppe des Anilins und seiner Derivate befinden.

---

[1]) Ber. d. deutschen chem. Gesell. 18, 1612.

Bei der Chinolinbildung z. B. nach der Skraup'schen Methode [1]) aus Anilin, Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol, geht das Glycerin in Acrolein über, welches mit dem Anilin zuerst Acroleinanilin bildet, das dann unter Wasserstoffabspaltung in Chinolin übergeht. Die von Königs [2]) entdeckte Bildung des Chinolins aus Acroleinanilin ist also ihrem Wesen nach mit der Skraup'schen Synthese identisch.

Bei der Chinolinbildung nach der Döbner- und v. Miller'schen Synthese aus Anilin und Acetaldehyd [3]) geht das letztere zuerst in Crotonaldehyd über und dann mit dem Anilin in Chinolin. Das Dimethyl-Chinolin entsteht nach der von C. Engler und P. Riehm angegebenen Methode aus Anilin und Aceton [4]) in der Weise, dass letzteres zuerst in das Mesityloxyd übergeht und dann auf das Anilin einwirkt. Auch Friedländer's [5]) Methoden zur Darstellung des Chinolins und seiner Derivate durch Einwirkung am Acetaldehyd, Aceton und gemischten Ketonen auf O-Amidobenzaldehyd fallen wesentlich zusammen mit der von Baeyer [6]) ausgeführten Chinolinsynthese aus Orthoamidozimtaldehyd (wo also der ungesättigte Aldehydrest in der Orthostellung zur Amidogruppe schon vorhanden ist).

Bei Friedländer's Reaction wirkt der Acetaldehyd z. B. auf das O-Amidobenzoldehyd jedenfalls in der Weise ein, dass zuerst sich Orthoamidozimmtaldehyd bildet, welcher dann, wie bei Baeyer unter Wasserabspaltung in das Chinolin übergeht.

Es lässt sich also das Gemeinsame bei allen Chinolinsynthesen durch den oben ausgeführten Satz ausdrücken.

Während bei allen Synthesen der Chinoline aus den Aldehyden und den primären Aminen der aromatischen Reihe Wasserstoff und Wasser abgespalten werden, macht das Aceton, welches als Acetaldehyd aufzufassen ist, wo der Aldehydwasserstoff durch die Methylgruppe ersetzt ist, eine Ausnahme bei der Einwirkung auf Anilin, indem Sumpfgas und Wasser entweichen. Aus dieser Abweichung geht hervor, dass das Aceton bei höherer Temperatur ausser dem leicht beweglichen Carbonylsauerstoff auch eine

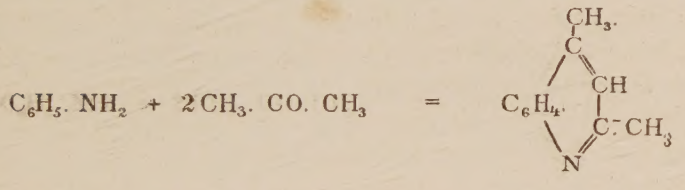
---

[1]) Wiener Monatsschr. 2. 141.
[2]) Bericht d. d. Chem. Gesell. 13, 911; 14, 100, 1856.
[3]) Ber. d. d. Chem. Gesell. 16, 2464.
[4]) Das. 18, 2245.
[5]) Das. 15, 2574; 16, 1833.
[6]) Ber. d. d. chem. Gesell. 12, 460, 1320; 17, 960.

labile Methylgruppe besitzt, welche dem bei niederer Temperatur labilen Wasserstoff des Aldehyd entspricht.

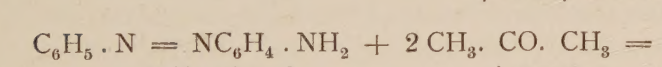
Diese Beobachtung machten zuerst die schon oben erwähnten C. Engler und P. Riehm bei der Darstellung des α — γ. Dimethylchinolins aus Anilin und Aceton. Bald darauf unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Prof. C. Engler diese Reaction eingehender zu studiren.

Es schien mir zunächst von Interesse, eine Azogruppe in das Chinolin einzuführen. Zu diesem Zwecke ging ich aus von der Einwirkung des Acetons auf das sehr beständige p. Amidoazobenzol, um zu einem Azophenyldimethylchinolin zu gelangen. Diese Reaction sollte voraussichtlich analog der Bildung des α — γ. Dimethylchinolins aus Anilin und Aceton verlaufen.

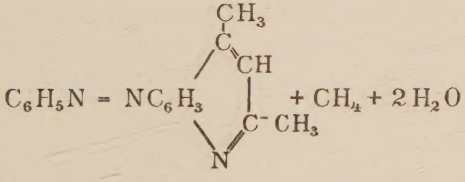


Anilin Aceton α — γ. Dimethylchinolin

$+ CH_4 + 2H_2O.$

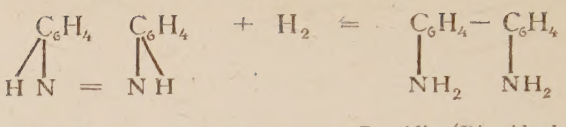


p. Amidoazobenzol. Aceton.

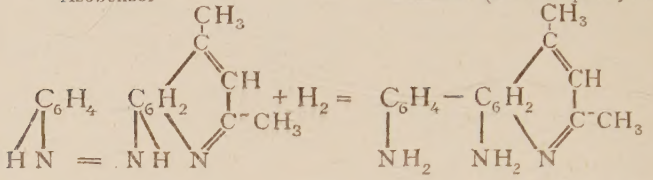


Azophenyl α — γ. Dimethylchinolin.

Wie Azobenzol bei höherer Temperatur bei Gegenwart von Salzsäure unter Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen in das Benzidin sich umlagert, so scheint auch bei dieser Reaction das zuerst entstandene Azophenyl α — γ. Dimethylchinolin bei Gegenwart von Salzsäure (ich wandte stets das Salzsauresalz des p. Amidoazobenzols an) in das entsprechende Benzidin sich umgelagert zu haben, so dass ein Diamidophenylen α — γ. Dimethylchinolin entstanden ist.



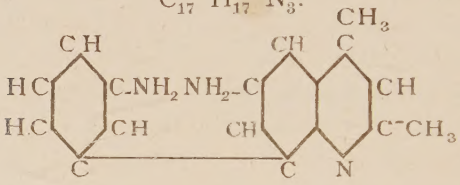
Azobenzol Benzidin (Diamidophenylen)



Azophenyl α — γ Dimethylchinolin = Diamidophenylen α — γ Dimethylchinolin.

Diamidophenylen α — γ Dimethylchinolin

$C_{17}\ H_{17}\ N_3$.



Zur Darstellung dieser Base habe ich auf je ein Molecul salzsaures p. Amidoabenzol etwas mehr als 2 Molecüle Aceton, das vollständig wasserfrei war, in zugeschmolzenen Röhren auf 150—160° ca. 50 Stunden einwirken lassen. Ich bemerkte, dass die Reaction um so glatter vor sich ging, je weniger Substanz ich in die Röhren hineinthat. Es wurden deshalb die Röhren nur zur Hälfte gefüllt. Das entstandene Gas musste von Zeit zu Zeit herausgelassen werden, da einmal bei hohem Druck die Substanz eine Zersetzung erleidet, zweitens die Röhren nur selten die heftige Spannung ertragen konnten. Dieses Gas brannte mit schwach gelblich gefärbter Flamme, und da ich mich überzeugte, dass es von Wasser nicht absorbirt wurde, so fing ich es in mit Wasser gefüllten Flaschen auf, aus welchen es durch einfache Vorrichtungen in den zur Analyse dienenden Apparat gepresst wurde. Zur Analyse wurde von mir die Hempel'sche Explosionbürette benutzt. Bevor das Gas in die Bürette gebracht wurde, liess ich es durch verschiedene Absorptionsapparate passiren, um es von etwa vorhandenen Beimengungen von Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff und ungesättigten Kohlenwasser-

stoffen zu befreien. Es zeigte eine Volumverminderung von

1,5, 1,2, 0,8, 0,7, 0,6 pCt.

Je 10 cbm. dieses gereinigten Gases wurden in dem Hempelschen Apparat zur Explosion gebracht. Es ergab sich eine durch die Explosion bedingte Volumverminderung von

28,1, 28,8, 29,2, 29,3, 29,6 ccm.,

während sich für Sumpfgas 30 cbm. berechnen. Es folgt also, dass das Gas aus fast reinem Sumpfgas bestand.

Nach Entweichung des Methans hinterblieb in den Röhren ein Condensationsprodukt von fester bis dickflüssiger Consistenz. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure schieden sich beträchtliche Mengen von Harzen ab, die theilweise aus höheren Condensationsprodukten des Acetons allein, theilweise aus Zersetzungsprodukten entstanden waren, die sich bei dem hohen Druck aus dem p. Amidoazobenzol bildeten. Die von den Harzen abfiltrirte braune Flüssigkeit wurde mit verdünnter Kalilauge (1 : 8) behandelt und durch fractionirtes Fällen zunächst ein Gemisch von Basen in Form von Schmieren abgeschieden. Bei weiterer Fällung jedoch erhielt ich reinere gelblich gefärbte Produkte, die nochmals in Salzsäure gelöst und mit Kalilauge gefällt einen schon ziemlich reinen Körper gaben. Dieser wurde in Aether gelöst mit Aetzkali getrocknet, filtrirt und darauf der Aether abdestillirt. Es hinterblieb ein dickflüssiges basisch-reagirendes Oel, das der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Von 160 bis 280° C. wurden von je 10 zu 10° die Fractionen aufgefangen. Es waren ölige Flüssigkeiten, welche selbst in Kältemischungen nicht erstarrten. Von 280° ab wurde die Destillation im Vacuum fortgesetzt, da bei dieser Temperatur schon eine theilweise Zersetzung sich bemerkbar machte. Es ging in ein gelb-bräunliches öliges Destillat über, das bereits in der Vorlage theilweise krystallinisch erstarrte. Das gesammte Vacuumdestillat wurde in Aether gelöst, aus welchem es in gelblichen Nädelchen krystallisirte, denen jedoch noch viele Verharzungsprodukte beigemengt waren. Zweckmässiger ist es deshalb, das Vacuumdestillat in absolutem Alkohol zu lösen und die Lösung tropfenweise mit verdünnter Schwefelsäure zu versetzen. Es fällt das schwefelsaure Salz der Base als voluminöser Niederschlag aus, welcher auf einem Filter mit Alkohol gewaschen und in Wasser gelöst wurde. Beim Versetzen dieser Lösung mit Natronlauge schied sich die Base als flockiger, gelblich weisser Niederschlag aus, der in Aether

gelöst in sehr schönen Nadeln krystallisirte. Die Base ist in Alkohol und in Aether leicht löslich, unlöslich in Wasser. In Säuren löst sie sich sehr leicht, und die Lösungen zeigen eine starkblaue Fluorescenz. Der Schmelzpunkt der Base liegt bei 204—205° C. (Uncorr.)

Da die freie Base sich bei der Elementaranalyse nur äusserst schwer verbrennen lässt, so wurde zu diesem Zwecke das chromsaure Salz verwendet. Auf die Analysen werde ich bei Beschreibung des letzteren zurückkommen.

Zur genaueren Charakterisirung der so entstandenen Base, vor allem um sie als ein Chinolin zu charakterisiren wurde sie näher auf die den Chinolinkörpern eigenthümlichen Reactionen und Derivate untersucht.

Das salzsaure Salz

$C_{17}H_{17}N_3 . 2\,HCl.$

Beim ruhigen Verdunsten der in verdünnter Salzsäure bis zur ziemlichen Concentration gelösten Base scheidet sich das Salz in schönen Nädelchen aus, die beim geringsten Zusatz von Wasser mit Leichtigkeit sich auflösen. Ebenso leicht löst sich das Salz in Alkohol. Bei einer Temperatur von etwa 150—160° sublimirt es ohne Zersetzung. Das über Schwefelsäure aufbewahrte Salz schien kein Krystallwasser zu enthalten, denn es verlor bei einstündigem Trocknen bei 100—110° C. nichts an Gewicht.

Analyse:

0,294 gr. Substanz geben 0,25 gr. AgCl = 0,061 Chlor.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{17}N_3 . 2\,HCl$	
20,89 pCt.	20,74 pCt.

Das Platindoppelsalz

$(C_{17}H_{17}N_3 . 2\,HCl.)\ PtCl_4.$

Auf Zusatz von Platinchloridlösung zu der salzsauren Lösung der Base entsteht das Doppelsalz als hell-orange-gelb krystallinischer Niederschlag. Die in heissem Wasser schwer lösliche Verbindung scheidet sich beim Erkalten in goldgelben flachen Krystallnadeln aus. Ebenso gut krystallisirt es aus verdünnter siedender Salzsäure. Dieses Salz enthält kein Krystallwasser und zersetzt sich beim Erhitzen über 200° C. Die zu einer Platinbestimmung angewandte Substanz wurde bei 110° getrocknet.

Analyse:

0,2685 gr. Substanz lieferten 0,0785 gr. Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{17}. H_{17}. N_3. 2\,HCl.)$ Pt. Cl_4.	
29 pCt.	29,22 pCt.

Das schwefelsaure Salz

$C_{17}H_{17}N_3 . H_2SO_4$.

Dasselbe wird durch Auflösen der Base in möglichst wenig Alkohol und Hinzusetzen von verdünnter Schwefelsäure als voluminöser Niederschlag erhalten, der beim Umkrystallisiren aus heissem absoluten Alkohol feine Nädelchen, aus wässrigem Alkohol (1 : 1) sehr schöne Prismen des monoklinen Systems bildet. Zwei Schwefelsäure-Bestimmungen der bei 110° getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate:

Analyse:

I. 0,349 Gr. Substanz lieferten 0,230 Gr. $BaSO_4$ = 0,095 Gr. SO_4.

II. 0,298 Gr. Substanz lieferten 0,201 Gr. $BaSO_4$ = 0,082 Gr. SO_4.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{17}H_{17}N_3 . H_2SO_4$.	I.	II.
SO_4. 27,29 pCt.	27,51 pCt.	27,42 pCt.

Das Salz ist in absolutem Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich. Noch in starker Verdünnung zeigt die wässrige Lösung eine stark blaue Fluorescenz. Das Salz färbt sich beim längeren Aufbewahren am Lichte etwas braun.

Das Bichromat

$C_{17}H_7N_3 . H_2Cr_2O_7$.

Man versetzt eine wässrige Lösung des schwefelsauren Salzes mit einer Kaliumbichromatlösung. Es scheidet sich das Chromat krystallinisch aus. Aus vielem heissen Wasser (in kaltem ist es fast unlöslich) kann es umkrystallisirt werden und wird dabei in orangegelben Krystallnadel-Conglomeraten erhalten. Beim längeren Aufbewahren dieses Salzes am Licht wird es ebenfalls braun gefärbt.

Während die freie Base für die Elementaranalysen nicht zu verwenden ist, da sie stets Kohle unterlässt, so eignet sich, wie schon oben erwähnt, dieses Salz sehr gut zur Verbrennung:

Analysen:

I. 0,215 Gr. Substanz geben 0,334 Gr. CO_2 u. 0,076 Gr. H_2O.

II. 0,252 Gr. Substanz geben 0,392 Gr. CO_2 u. 0,087 Gr. H_2O.

III. 0,209 Gr. Substanz geben 16 cbcm feuchten N. bei 18° C. u. 763 mm. Druck.

Berechnet für: ($C_{17}H_{17}N_3 . H_2Cr_2O_7$.)		Gefunden: I.	II.	III.
C^{17}.	42,59 pCt.	42,37 pCt.	42,42 pCt.	
H^{19}.	3,54 „	3,92 „	3,83 „	
N^3.	8,76 „			8,89 pCt.

Das Pikrat

$C_{17}H_{17}N_3 . C_6H_2(NO_2)_3 . OH.$

fällt in gelben Nädelchen aus, wenn man eine alkoholische Lösung der Base mit einer solchen von Pikrinsäure versetzt. Aus kochendem Alkohol, in welchem es sich sehr schwer löst, krystallisirt es in büschelförmig gruppirten gelben Nadeln. In Wasser ebenso wie in Aether ist es unlöslich. Zur Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet.

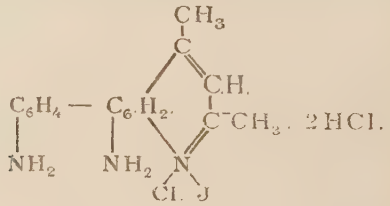
Analysen:

I. 0,225 Gr. Substanz lieferten 0,461 Gr. CO_2. u. 0,088 Gr. Wasser.

II. 0,203 Gr. Substanz lieferten 31,5 cbm feuchten Stickstoff bei 19° C. u. 751 mm. Druck.

Berechnet für: $C_{17}H_{17}N_3 . C_6H_2 . (NO_2)_3 . OH.$		Gefunden: I.	II.
C. —	56,10 pCt.	55,87 pCt.	
H. —	4,06 „	4,35 „	
N. —	17,07 „		17,29 pCt.

Salzsaures Chlorjodadditionsproduct.



Diese Verbindung, durch welche sich die Base den Chinolinen und Alkaloiden anschliesst, wurde nach der Dittmar'schen Methode, durch Behandeln der salzsauren Lösung der Base mit einer Chlorjodlösung erhalten. Sie fällt in hellgelben Krystallnadeln aus, die sich gegen die meisten Lösungsmittel fast indifferent verhalten. In verdünntes Ammoniak gebracht gehen die gelben Kryställchen in schwarze Flocken über, die beim längeren Kochen mit der Flüssigkeit etwas heller werden und sich theilweise lösen. Zur Halogenbestimmung wurde die Substanz mit Alkohol und Aether gut ausgewaschen und längere Zeit über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Analyse:

0,321 Gr. Substanz geben 0,4236 Gr. (AgCl.+AgJ.) = 0,276 Gr. AgCl. u. 0,1503 Gr. AgJ.

Berechnet für: $C_{17}H_{17}N_3$. (J.Cl.) 2HCl.	Gefunden:
Cl. — 21,13 pCt.	21,02 pCt.
J. — 25,55 „	25,34 „

Die Tetrahydrobase

C_{17}. H_{21}. N_3.

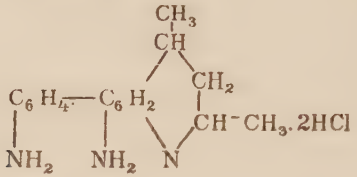
Wird das Diamidophenylendimethylchinolin in der doppelt berechneten Menge Salzsäure gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Zinn versetzt, so tritt bei anfangs nur gelindem Erwärmen bald eine heftige Reaction ein, unter Ausscheidung des in Salzsäure schwer löslichen Zinndoppelsalzes der Hydrobase. In kurzer Zeit ist die Reaktion schon zu Ende. Das Zinndoppelsalz wird dann in viel Wasser gelöst mit wenig Salzsäure angesäuert und das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat wird bis zur Trockne eingedämpft, das hinterbliebene durch Schwefel etwas gelb gefärbte salzsaure Salz wird in Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt. Die Hydrobase fällt in kleinen bräunlich gefärbten Nadeln aus, die aus Aether umkrystallisirt blendend weiss wurden. Beim Aufbewahren am Licht nahmen die weissen Krystalle wieder eine braune Färbung an.

Diese Base ist leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Aether. In Säuren, mit welchen sie sehr gut krystallisirende Salze bildet, löst sie sich ungemein leicht, ist dagegen im Wasser vollständig unlöslich. Der Schmelzpunkt der Hydrobase liegt bei

185 ° C. (Uncorr.) Zur Charakteristik der letzteren habe ich Salze dargestellt, die ich näher untersuchte.

Salzsaures Salz der Tetrahydrobase

$C_{17}. H_{21}. N_3. 2HCl.$



Es wird, wie schon oben erwähnt, aus dem Zinndoppelsalz durch Fällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrates erhalten, oder besser durch Auflösen der Hydrobase in möglichst wenig verdünnter Salzsäure und schwachem Eindampfen der Lösung. Es krystallisirt in schönen, weissen kleinen Nadeln aus, die sich sehr leicht im Wasser und in Alkohol lösen.

Das Salz enthält kein Krystallwasser. Für eine Chlorbestimmung wurde es bei 110 ° C. getrocknet.

Analyse.

0,302 Gr. Substanz lieferten 0,252 Gr. = 0,0617 Gr. Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{21}N_3 . 2 HCl.$	
Cl. — 20,65 pCt.	20,43 pCt.

Platindoppelsalz der Tetrahydrobase

$(C_{17}. H_{21}. N_3. 2 HCl.) PtCl_4.$

Versetzt man die salzsaure Lösung der Hydrobase mit einer Platinchloridlösung, so scheidet sich das Platindoppelsalz als krystallisches Pulver aus. Es löst sich sehr schwer in Wasser, leichter in verdünnter Salzsäure, aus welcher es in glänzenden flachen orangerothen Nadeln krystallisirt. Es enthält kein Krystallwasser und zeichnet sich durch sehr grosse Beständigkeit aus. Zwei Platinbestimmungen in der bei 110 ° getrockneten Substanz ergaben folgende Resultate:

Analyse:

I. 0,315 Gr. Substanz lieferten 0,0923 Gr. Pt.
II. 0,382 „ „ „ 0,1119 „ „

Berechnet für:	Gefunden	
$(C_{17}. H_{21}. N_3. 2HCl.) PtCl_4.$	I.	II.
Pt. 29,13 pCt.	29,27 pCt.	29,31 pCt.

Das schwefelsaure Salz der Tetrahydrobase

$C_{17}H_{21}N_3 . H_2SO_4.$

Beim längeren Stehen der in verdünnter Schwefelsäure bis zur ziemlichen Concentration aufgelösten Hydrobase scheiden sich feine Nädelchen des schwefelsauren Salzes aus, die sehr leicht in Wasser löslich sind, schwieriger in Alkohol. Dieser Körper wird auch erhalten beim Auflösen der Hydrobase in Alkohol und tropfenweisen Versetzen der Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Es fällt das schwefelsaure Salz als flockiger Niederschlag aus, der aus absolutem Alkohol in den schon oben erwähnten weissen Nädelchen krystallisirt. Für eine Schwefelsäure-Bestimmung wurde die Substanz bei 110° C. getrocknet.

Analyse:

0,292 Gr. Substanz gaben 0,188 Gr. $BaSO_4$ = 0,077 Gr. SO_4.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{21}N_3 . H_2SO_4.$	
SO_4. 26,3 pCt.	26,37 pCt.

Das Diacetyldiamidophenyldimethylchinolin

$C_{17}H_{15}N_3 . (CH_3. CO)_2.$

Kocht man ein Gemenge der Base mit dem 3fachen Quantum Essigsäureanhydrid etwa 7—8 Stunden am Rückflusskühler, so bildet sich eine dunkle, ziemlich dicke Flüssigkeit. Wird diese in Wasser gebracht, so scheiden sich braungelbe Flocken aus, welche aus Aether in gelblichen Schuppen krystallisiren. An der Luft nehmen sie rasch eine rothbraune Farbe an. Dieser Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol wie in Aether, aber ganz unlöslich in Wasser. Beim Erhitzen auf ungefähr 170° tritt Zersetzung ein.

Analysen:

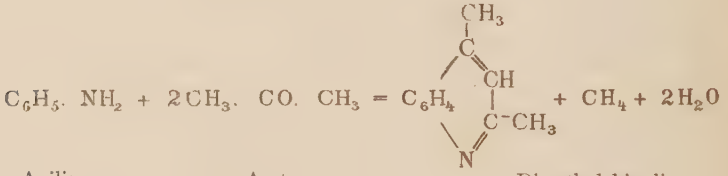
I. 0,260 Gr. Substanz lieferten 0,6912 Gr. CO_2 und 0,1494 H_2O.

III. 0,208 Gr. Substanz lieferten 19 cbm feuchten N. bei 20° C. u. 758,5 mm Druck.

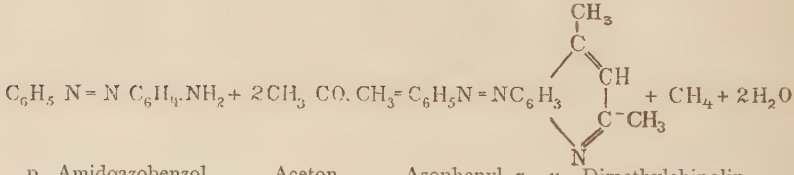
Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{17}H_{15}N_3(CH_3CO)_2$	I.	II.
C. — 72,62 pCt.	72,50 pCt.	
H. — 6,05 „	6,38 „	
N. — 12,10 „		13,32 pCt.

Ueber die Constitution der Base $C_{17}H_{17}N_3$.

Wie ich schon oben gezeigt habe ist bei der Einwirkung des Acetons auf p. Amidoazobenzol fast reines Sumpfgas entstanden und den Analysen nach eine Base von der empirischen Zusammensetzung $C_{17}H_{17}N_3$. — nicht aber $C_{17}H_{15}N_3$, wie ich sie in der vorläufigen Mittheilung angab.[1]) — Würde ohne Weiteres die Reaction bei der Einwirkung des Amidoazobenzols auf Aceton ganz analog der Bildung des $\alpha-\gamma$ Dimethylchinolins aus Anilin und Aceton vor sich gegangen sein, so müsste die Base von der Formel $C_{17}H_{15}N_3$ entstanden sein, die mit einem Azophenyldimethylchinolin übereinstimmte.

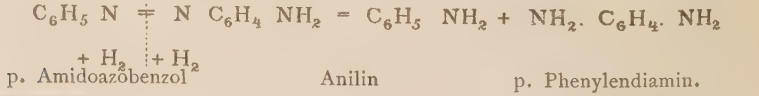


Anilin Aceton α—γ Dimethylchinolin.



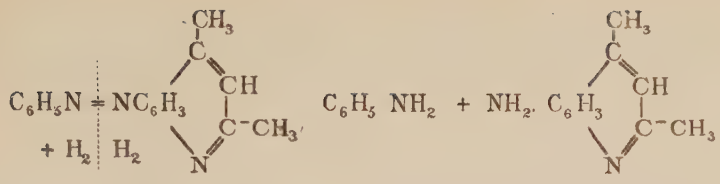
p. Amidoazobenzol Aceton Azophenyl α—γ Dimethylchinolin.

Wenn aber die Base eine Azogruppe enthielte, so müsste sie, wie alle Azokörper, bei Einwirkung energischer Reduktionsmittel in 2 Amidokörper sich spalten. Es müssten hier also Anilin und Amidodimethylchinolin auftreten.



p. Amidoazobenzol Anilin p. Phenylendiamin.

[1]) Ber. d. chem. Ges. 20. 480.



Azophenyldimethylchinolin Anilin Amidodimethylchinolin.

Bei Anwendung indess der verschiedensten Reduktionsmittel, wie Zinn und Salzsäure, Schwefelammonium in alkoholischer Lösung, Zink und Salssäure, Eisenspähne und Eisessig, Natriumamalgam in alkoholischer Lösung und anderer ist es mir nie gelungen, eine Spaltung der Base zu erzielen. Es waren keine Spuren von Anilin zu bemerken. Als Endprodukt wurde nur bei manchen Reduktionsmitteln die Tetrahydrobase vom Schmelzpunkt 185 ° C. erhalten, bei anderen war keine Veränderung der Base wahrzunehmen. Ich musste also die Annahme, dass ein Azokörper vorläge, aufgeben, da auch die Zusammensetzung des salzsauren und des Platindoppel-Salzes, welche wenigstens eine zweisäurige Base voraussetzt, nicht mit Azophenyldimethylchinolin in Uebereinstimmung zu bringen ist. Es handelte sich in Folge dessen darum, festzustellen, wie sich denn die Azogruppe gegen Aceton bei einer Temperatur von 150 -160 °, bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln verhält. Ich ging deshalb von dem nächstliegenden Körper dem Azobenzol aus, von welchem ich je ein Molecul auf 2 Molecüle Aceton bei Gegenwart von ZCl_2 und bei einer Temperatur von 150 – 160 ° 2 Tage lang in zugeschmolzenen Röhren einwirken liess. Beim Oeffnen der Röhren ergab sich kein Druck. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser ausgekocht. Schon in der heissen Lösung schied sich in schönen Blättern Benzidin aus, welches etwa 95 pCt. des Azobenzols betrug.

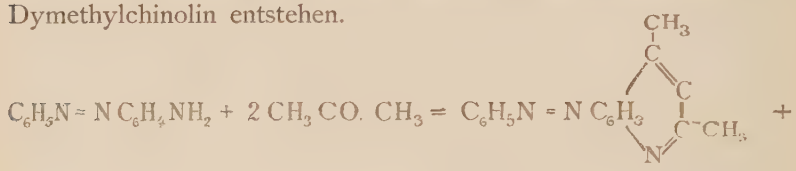
Es ist nicht anzunehmen, dass das Chlorzink allein die Umwandlung des Azobenzols in Benzidin bewirkte. Denn schliesst man Chlorzink, Azobenzol und möglichst wenig Wasser ($^1/_8$ des Gewichtes vom angewandten $ZnCl_2$) in zusammengeschmolzenen Röhren ein und erhitzt 2 Tage lang auf 150--160 °, so findet absolut keine Einwirkung statt — und das Azobenzol bleibt unverändert zurück.

Die Ausbeuten an Benzidin nach der Methode von Zinin durch Erhitzen von 1 Theile Azobenzol und 4 Theilen concentrirter Salzzäure auf 115 ° C [1]) werden bedeutend vergrössert

[1]) Ann. Chem. Pharm. 137, 376.

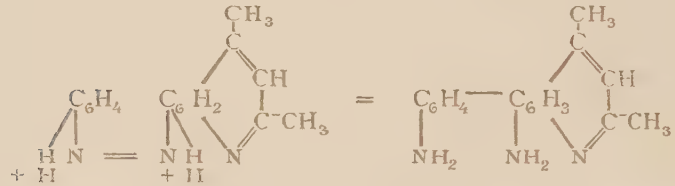
und fast quantativ, wenn man noch etwas Aceton hinzufügt. Diese Vergrösserung der Ausbeute könnte man dadurch erklären, dass sonst die für die Umwandlung des Azobenzols in Benzidin nothwendigen Wasserstoffatome sich auf Kosten eines sich zersetzenden Theiles des Azobenzols bilden, während bei Gegenwart von Aceton dieses durch Zersetzung die Wasserstoffe liefern.

Diese so glatte Umwandlung des Azobenzols mit concentrirter Salzsäure bei Gegenwart von Aceton in Benzidin legte den Gedanken nahe, dass bei der Einwirkung von salzsaurem p. Amidoazobenzol auf Aceton das zuerst entstandene Azophenyl $\alpha - \gamma$ Dimethylchinolin sich in ein entsprechendes Benzidinderivat umwandeln könnte. Es müsste also ein Diamidophenylen $\alpha - \gamma$ Dymethylchinolin entstehen.



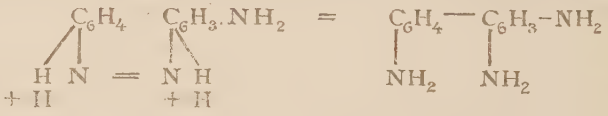
p. Amidoazobenzol — Aceton — Azophenyl $\alpha - \gamma$ Dimethylchinolin

$+ HC_4 + 2 H_2O.$

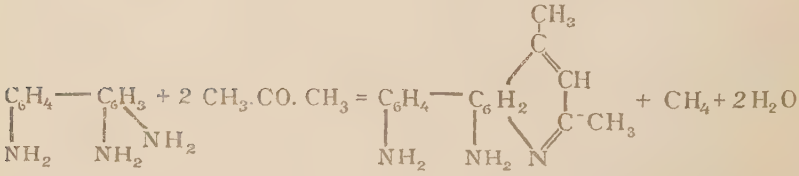


Azophenyl $\alpha - \gamma$ Dimethylchinolin — Diamidophenylen $\alpha - \gamma$ Dimethylchinolin.

Möglicherweise könnte der Prozess auch so verlaufen, dass das salzsaure p. Amidoazobenzol sich zuerst in ein Amidobenzidin umlagerte, auf welches dann das Aceton einwirkte, und es also auch ein Diamidophenylen $\alpha - \gamma$ Diamethylchinolin sich bildete.



p. Amidoazobenzol — Amidobenzidin.



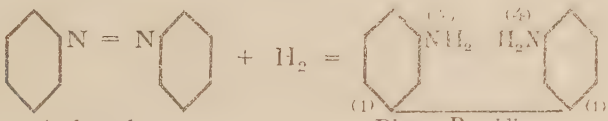
Amidobenzidin — Aceton — Diamidophenylen $\alpha - \gamma$ Dimethylchinolin.

Diese zweite Entstehungsart des Diamidophenylen $\alpha - \gamma$ Dimethylchinolin möchte ich jedoch bezweifeln, denn alle möglichen Versuche, das p. Amidoazobenzol in ein Amidobenzidin nach den analogen Methoden der Umwandlung des Azobenzols in Benzidin überzuführen, brachten kein erwünschtes Resultat. Man muss demnach annehmen, dass die erste Voraussetzung die richtige ist — dass nämlich bei der Einwirkung des Acetons auf salzsaures p. Amidoazobenzol zuerst das Azophenyl $\alpha - \gamma$ Dimethylchinolin entsteht, welches dann in das Diamidophenylen $\alpha - \gamma$ Dimethylchinolin sich umwandelt.

Für die Thatsache, dass wirklich ein Diamidophenylen Dimethylolchinolin vorliegt, sprechen erstens das salzsaure Salz (C_{17}. H_{17}. N_3. 2 HCl) und das Platindoppelsalz (C_{17}. H_{17}. N_3. 2 HCl.) $PtCl_4$, welche wenigstens eine zweisäurige Base voraussetzen, und ferner noch deutlicher das oben erwähnte Diacethylderivat ($C_{17}H_{15}N_3$. $(CH_3 . CO)_2$), dessen Entstehung nur dem Vorhandensein von Amidogruppen in der Base zuzuschreiben ist.

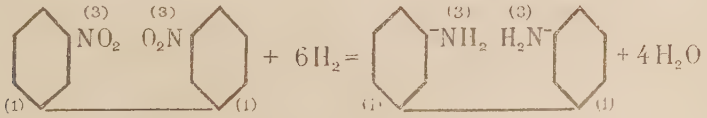
Es handelt sich jetzt darum, zu bestimmen, in welchen Stellungen die Amidogruppen sich befinden, denn für die beiden Methylgruppen ist ja sicher anzunehmen, dass sie nach Analogie der Bildung des $\alpha - \gamma$ Dimethylchinolins aus Anilin und Aceton auch die $\alpha - \gamma$ Stellung inne haben.

Bekanntlich geht das Azobenzol beim Erhitzen mit Säuren in ein sogenanntes Dipara Senzidin (Dipara Diamidodiphenyl) über, in welchem die beiden Amidogruppen in der Para-Stellung zur Bindung zwischen den beiden Benzolringen sich befinden:

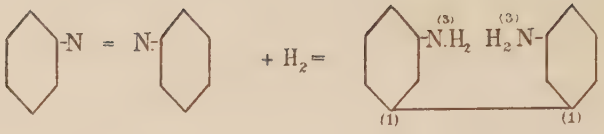


Azobenzol — Dipara Benzidin (Dipara Diamidodiphenyl).

Neben dem Dipara Benzidin tritt, obwohl nur in kleinen Mengen, ein ihm isomeres Dimeta Diamidodiphenyl (Diphenylin) auf, welches auch aus dem β Dinitrodiphenyl durch Reduktion erhalten werden kann:



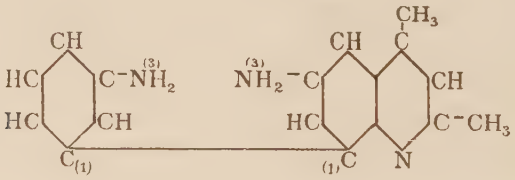
β Dinitrodiphenyl — Diphenylin (Dimetadiamidodiphenyl).



Azobenzol Diphenylin
(Dimetadiamidodiphenyl).

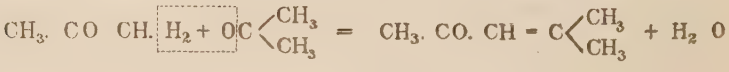
Ist aber eine Parastellung zu den beiden Stickstoffatomen im Azobenzol durch irgend eine Gruppe besetzt, so wird bei der Entstehung des Bezidinderivats die Bindung der beiden Benzolkerne nicht in der Parastellung zu den Amidogruppen stattfinden können. Es wird in diesem Falle höchst wahrscheinlich die Bindung in der nächsten Metastellung zu den Amidogruppen eintreten und somit das dem Benzidin isomere (schon oben erwähnte) Dimetadiamidodiphenylderivat entstehen.

Da ich von dem salzsauren p. Amidoabenzol, welches mit dem Aceton zuerst Azophenyldimethylchinolin bildet, ausgegangen bin, so ist es nicht möglich, dass das entstandene Diamidophenyl $\alpha - \gamma$ Dimethylchinolin ein Derivat des Diparabenzidins sein kann, sondern es muss sich von dem damit isomeren Dimetadiamidophenylen (Diphenylin) ableiten. Es werden demnach die Amidogruppen in den Metastellungen zur Bindung zwischen den beiden Benzolkernen sich befinden, und die Base wird demnach zu bezeichnen sein als ein Dimetadiamidophenylen $\alpha - \gamma$ Dimethylchinolin:



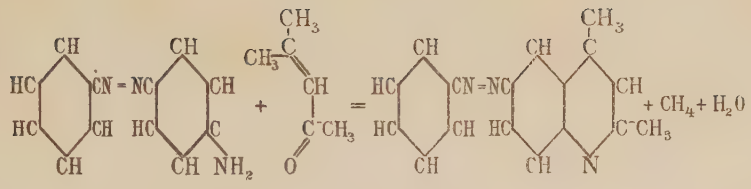
Dimetadiamidophenylen $\alpha - \gamma$ Dimethylchinolin.

Der ganze Vorgang der Reaktion lässt sich auf folgende Weise ausdrücken:

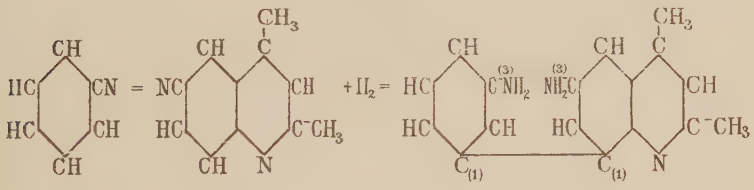


Aceton Aceton Mesityloxyd.

2)



p. Amidoazobenzol Misityloxyd Azophenyl α — γ Dimethylchinolin.



Azophenyl α—γ Dimethylchinolin Dimetadiamidophenylen α — γ Dimethylchinolin.

Ein Di α — di γ Tetramethyldichinolylin aus Benzidin.

Obwohl die Dichinolyne als sich vom Diphenyl ableitende Körper in keiner nahen Beziehung zu den Chinaalkaloiden stehen, so verdienen sie dennoch Interesse, da sie eine grössere Beständigkeit zeigen, als die ihnen entsprechenden einfachen Chinoline. Da sie ferner ebenso sehr leicht beständige Derivate bilden, so könnten sie vielleicht in noch höherem Maasse als die Chinoline zur Aufklärung der Natur dieser eigenthümlichen Art von Basen dienen. Die bis jetzt angewandten Methoden zur Herstellung des Dichinolylins kann man eintheilen in solche, die vom Chinolin und seinen Derivaten, und andererseits solche, die von Diamidodiphenylene ausgehen.

Zu der ersten Klasse zählen die Methoden von Weidel: α Dichinolylin beim Erhitzen von Chinolin mit Natrium auf 192° C.[1]), von Japp und Graham: β Dichinolylin beim Erhitzen Chinolin mit Benzoylchlorid auf 240 –250° C.[2]), von J. Zimmermann: Dichinolylin beim Leiten von Chinolin durch glühende Röhren[3]), von O. Fischer und H. van Loo: β Dichinolylin durch trockne Destillation von Orthochinolinsulfosäure.[4])

In die zweite Klasse von Methoden gehören die von W. Roser: α Dichinolylin aus Benzidin nach der Skraup'schen Reaktion durch Behandeln mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure[5]), von E. Ostermayer und W. Heinrichsen: α Dichinolylin auch aus Benzidin nach der Skraup'schen Reaktion, wie W. Roser[6]) in ein dem α Dichinolylin isomeres aus Diphenylin nach Skraup'scher Reaktion beim Behandeln mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure.[7]) Hierher ist auch die Methode von A. Claus zu zählen, der das α Dichinolylin durch die Skraup'sche Reaktion aus Azobenzol erhalten hat.[8]) Bekanntlich geht

---

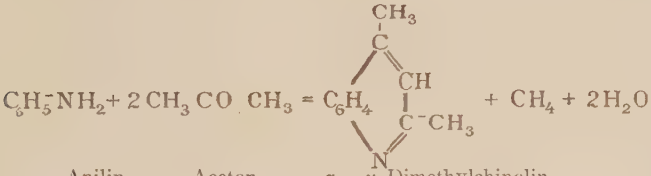
[1]) Monatshefte für Chemie. 2, 491.
[2]) Chem. Soc. 39, 174.
[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 1965.
[4]) Daselbst. 17, 1899.
[5]) Daselbst. 17, 1817.
[6]) Daselbst. 17, 2444.
[7]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 2450.
[8]) Daselbst. 17, 2380.

das Azobenzol beim Kochen bei Gegenwart von der Schwefelsäure in Benzidin über, aus welchem dann, wie bei der Roserschen Methode, das α Dichinolylin entsteht.

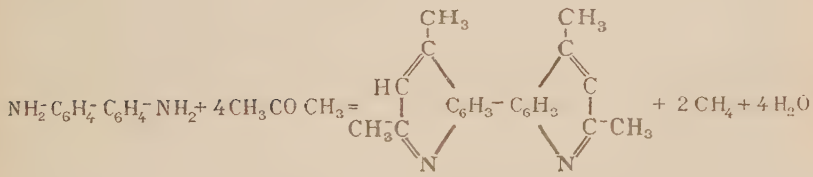
Einen Beitrag zur zweiten Klasse von Bildungsweisen des α Dichinolylins glaube ich in den unten beschriebenen Versuchen zu bringen.

Wie nach dem oben Angeführten auch von mir constatirt wurde, wirkt das Aceton resp. Mesityloxyd auf die primären Amine der aromatischen Reihe so ein, dass es mit dem Stickstoff der Amidogruppe einen Pyridinring schliesst, an welchem sich zwei Methylgruppen in der $\alpha - \gamma$ Stellung als Seitenketten befinden.

Da Anilin und Aceton auf diese Weise, wie schon erwähnt, ein $\alpha - \gamma$ Dimethylchinolin geben, vermuthete ich, dass man zu einem Di α — di γ Tetramethyldichinolylin gelangen würde, wenn man statt des Anilins Benzidin anwendet, da das letztere als ein Dianilin zu betrachten ist.



Anilin Aceton $\alpha - \gamma$ Dimethylchinolin.



Benzidin Aceton Di α — di γ Tetramethyldichinolin.

Lässt man auf je 1 Molecül Benzidin, welches mit der dreifachen Menge concentrirter Salzsäure versetzt ist, etwas mehr, also 4 Molecule Aceton in zugeschmolzenen Röhren 2 Tage bei 180° einwirken, so scheiden sich in der That beim Erkalten der Röhren beträchtliche Mengen eines salzsauren Salzes in feinen Nädelchen aus. Beim Oeffnen der Röhren ergab sich ein grosser Druck und das ausströmende Gas brannte mit einer etwas grün gesäumten Flamme (von der Salzsäure herrührend). Dieses Gas erwies sich nach der Analyse als fast reines Sumpfgas.

Der Röhreninhalt wurde mit Wasser ausgekocht und die bräunliche Lösung mit concentrirter Salzsäure versetzt. Es

schieden sich gleich strohgelb gefärbte Nädelchen des salzsauren Salzes aus, die auf einem Filter mit Alkohol gewaschen, blendend weiss wurden. Beim Zusatz von Natronlauge zu der wässrigen Lösung dieses Salzes schied sich die Base (Tetramethyldichinolylin) direkt krystallinisch aus. Aus Alkohol umkrystallisirt erhält man sie in prächtigen perlmutterglänzenden weissen Blättchen, die einen Schmelzpunkt von 232° C. (uncorr.) zeigen und sich weder in kaltem, noch in heissem Wasser lösen, dagegen leicht in Alkohol, schwerer in Aether.

Diese Base wurde von mir nach der von C. Beyer[1]) für das α—γ Dimethylchinolin angegebenen Methode dargestellt. Ich leitete in ein Gemisch gleicher Molecularmengen von Aceton und Paraldehyd trockenes salzsaures Gas unter Abkühlung bis zur Sättigung ein und liess das Produkt einen Tag stehen. Dann gab ich etwas mehr als die berechnete Menge des Gemisches zu dem mit der zweifachen Menge concentrirter Salzsäure versetzten Benzidin hinzu und erhitzte auf einem Wasserbade am Rückflusskühler. Die Reaktion tritt beim Anfang des Kochens sehr heftig ein, wobei neben Salzsäuregas Methylchlorid, dagegen keine Spur von Wasserstoff zu bemerken war. Nach fünfstündigem Kochen war die Reaction zu Ende. Beim Erkalten erstarrte alles zu einem gelben Krystallbrei, welcher dann, wie oben erwähnt, verarbeitet wurde. Die Ausbeute an Base war eine viel bessere bei dieser Methode, als bei der ersten; sie betrug etwa 30 pCt. des angewandten Benzidins. Zu Elementaranalysen wurde die Substanz bei 100—105° getrocknet.

Analysen:

I. 0,2505 Gr. Substanz lieferten 0,7788 Gr. CO_2 und 0,1503 Gr. H_2O.

II. 0,196 Gr. Substanz lieferten 0,6077 Gr. CO_2 und 0,1185 Gr. H_2O.

III. 0,394 Gr. Substanz gaben 31,5 cbcm feuchten N bei 20° C. und 750 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{22}H_{20}N_2$.	I.	II.	III.
C. — 84,61 pCt.	84,43 pCt.	84,52 pCt.	
H. — 6,41 „	6,68 „	6,72 „	
N. — 8,97 „			9,15 pCt.

[1]) Journ. f. pract. Chem. [2] 31, 48.

Das salzsaure Salz des Tetramethyldichinlylins

$C_{22}H_{20}N_2$. 2 HCl.

Es wird, wie schon oben erwähnt, durch Auskochen des Einwirkungsproduktes mit Wasser erhalten, oder durch Auflösung der Base in verdünnter Salzsäure und Versetzen der Lösung mit etwas concentrirter Salzsäure. Es ist leicht löslich in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol und krystallisirt aus beiden in weissen glänzenden Nadeln. Eine Chlorbestimmung wurde mit der bei 100—105° getrockneten Substanz ausgeführt.

Analyse:

0,313 Gr. Substanz lieferten 0,407 Gr. AgCl. = 0,2058 Gr. Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{20}N_2$. 2 HCl.	
Cl. — 18,44 pCt.	18,59 pCt.

Das schwefelsaure Salz

$C_{22}H_{20}N_2$. H_2SO_4.

Es wird erhalten durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu der alkoholischen Lösung der Base und krystallisirt aus Wasser in weissen Nädelchen, aus heissem Alkohol in grossen rhombischen Prismen. Es ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Die wässrige Lösung zeigt eine stark blaue Fluorescenz. Eine Schwefelsäurebestimmung in der bei 110° getrockneten Substanz gab folgendes Resultat:

Analyse:

0,280 Gr. Substanz gaben 0,211 Gr. $BaSO_4$ = 0087 Gr. SO_4.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{20}N_2$. H_2SO_4.	
SO_4 30,97 pCt.	31,08 pCt.

Das Bichromat

$C_{22}H_{20}N_2$. $H_2Cr_2O_7$.

Wird eine schwefelsaure Lösung der Base mit einer Kaliumbichromatlösung versetzt, so scheidet sich das Bichromat des Tetramethyldichinolylins krystallinisch aus. Es ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Aus viel heissem Wasser krystallisirt es in feinen orangegelben Nädelchen, die sich beim Aufbewahren am Licht etwas bräunlich färben.

Analysen:

I. 0,3 5 Gr. Substanz lieferten 0,5726 Gr. CO_2 und 0,1564 Gr. H_2O.

II. 0,340 Gr. Substanz gaben 16 cbcm N. bei 18° C. und 755 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{22}H_{20}N_2 . H_2Cr_2O_7$.	I.	II.
C. — 49,81 pCt.	59,58 pCt.	
H. — 4,15 „	4,43 „	
N. — 5,28 „		5,52 pCt.

Das Platindoppelsalz

$(C_{22}H_{20}N_2 . HCl)_2 . PtCl_4$.

Es wird durch Fällen einer salzsauren Lösung der Base mit Platinchloridlösung erhalten. Die in kaltem Wasser schwer lösliche Verbindung krystallisirt aus heissem Wasser in röthlich gelben flachen Nadeln. Es enthält kein Krystallwasser Eine Platinbestimmung wurde von dem bei 110° C. getrockneten Platindoppelsalze ausgeführt.

Analyse:

0,293 Gr. Substanz lieferten 0,0553 Gr. Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{22}H_{20}N_2 . HCl)_2 . PtCl_4$.	
Pt. 19,07 pCt.	18,89 pCt.

Das Pikrat

$C_{22}H_{20}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3 . OH$.

Versetzt man eine alkoholische Lösung der Base mit einer solchen von Pikrinsäure, so scheidet sich das Pikrat als voluminöser Niederschlag aus. Es ist in Wasser fast unlöslich, ebenso schwer löslich in kaltem Alkohol, — aus heissem aber krystallisirt es in kleinen concentrisch gruppirten, hellgelben Nädelchen.

Analysen:

I. 0,302 Gr. Substanz lieferten 0,689 Gr. CO_2 und 0,1218 Gr. H_2O.

II. 0,215 Gr. Substanz lieferten 24,5 cbcm N. bei 20° C. und 757 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{22}H_{20}N_2 . C_6H_2(NO_2)_3 . OH$.	I.	II.
C. — 62,11 pCt.	62,23 pCt.	
H. — 4,25 „	4,48 „	
N. — 12,94 „		13,15 pCt.

Das Jodmethylat

$C_{22}H_{20}N_2 . (CH_3 . J)_2$.

Als eine di-tertiäre Base vsrbindet sich das Tetramethyldichinolylin sehr leicht mit 2 Moleculen Alkylhaloiden. — Wird die Base mit der berechneten Menge Jodmethyl in einer methylalkoholischen Lösung längere Zeit gekocht und dann etwas stehen gelassen, so scheiden sich gelbe Nadeln des Jodmethylats aus. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, in Aether unlöslich. Gegen 270° C. fängt es an, sich zu zersetzen.

Analyse:

0,274 Gr. Substanz lieferten 0,2129 Gr. Ag.J = 0,1205 Gr. J.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{20}N_2 . (CH_3 . J)_2$.	
J. — 44,11 pCt.	43,98 pCt.

Das Jodaethylat

$C_{22}H_{20}N_2 . (C_2H_5 . J)_2$.

Kocht man eine alkoholische Lösung der Base mit Aethyljodid etwa eine Stunde am aufsteigenden Kühler, so scheiden sich nach dem Erkalten des Produkts grosse strohgelb gefärbte flache Nadeln ab, die aus Alkohol umkrystallisirt ganz weiss werden. Das Jodaethylat ist sehr leicht löslich in Wasser und in Alkohol, dagegen unlöslich in Aether. Schon bei 158° C. schmilzt es unter Zersetzung.

Analyse:

0,322 Gr. Substanz lieferten 0,242 Gr. AgJ. = 0,1308 Gr. J.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22} . H_{20} . N_2 . (C_2 . H_5 . J)_2$.	
40,51 pCt.	40,62 pCt.

Tetramethydichinolylinchlorjod (salzsaures)

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2 . C_9 . H_7 . N . \diagup\!\!\diagup ClJ . HCl. \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ (CH_3)_2 . C_9 . H_7 . N . \diagdown\!\!\diagdown ClJ . HCl. \end{array}$$

Nach der schon oben besprochenen Dittmar'schen Methode erhält man diese Verbindung durch Fällen einer wässrigen Lösung von salzsauren Tetramethydichinolylin mit einer Chlorjodlösung. Es sind feine fleischfarbige Nädelchen, welche in Ammoniak gebracht sich schwärzen und scheinbar zersetzt werden. Zur

Halogenbestimmung wurde die Substanz mit Aether und Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure eine längere Zeit im Vacuum getrocknet.

Analyse:

0,315 Gr. Substanz gaben 0,4531 Gr. (AgCl. + AgJ.) = 0,2505 AgCl. und 0,2026 AgJ.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{20}N_2 . (ClJ.)_2 . 2\,HCl$.	
Cl. — 19,77 pCt.	19,68 pCt.
J. — 35,87 „	35,71 „

Verhalten von Brom zum Tetramethyldichinolylin.

Bringt man zu einer möglichst gesättigten alkoholischen Lösung der Base langsam Brom hinzu, so scheidet sich anfangs ein orangegelber Körper aus, welcher beim weiteren Zusatz von Brom hellgelb wird. Es ist also möglich, zweierlei Bromderivate zu erhalten, je nachdem man mehr oder weniger Brom anwendet. Da diese Verbindungen sich nach ihrem chemischen Verhalten als Additionsprodukte erwiesen, so war es klar, dass der zunächst gebildete Körper ein Additionsprodukt von geringerem Bromgehalt sein musste, als das zweite Produkt, in welches das erste durch weitere Aufnahme von Brom überging.

Bringt man demnach zu der gesättigten alkoholischen Lösung berechnete Mengen von Brom hinzu, so erhält man ein Di- oder ein Tetra-brom-Additionsprodukt.

Ersteres ist orangegelb, letzteres hellgelb. — Die Filtrate nach dem unmittelbaren Abfiltriren der Brom-Produkte reagiren nicht sauer; beim längeren Stehen aber, in Berührung mit Wasser oder Alkohol, beginnt sich Brom abzuspalten, und es entsteht bromwasserstoffsaures Tetramithyldichinolylin, und das Filtrat reagirt alsdann sauer.

Da diese Brom-Verbindungen in Folge ihrer leichten Zersetzbarkeit sich nicht umkrystallisiren lassen, so wurden sie für die Brom-Bestimmung mit Aether gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Analysen:

0,225 Gr. des Dibromproduktes lieferten 0,1799 Gr. AgBr. = 0,0766 Gr. Br.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{20}N_2 . Br_2$.	
H. — 33,89 pCt.	34,04 pCt.

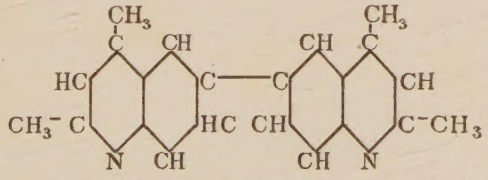
0,263 Gr. des Tetrabromproduktes lieferten 0,3116 Gr. AgBr = 0,1326 GrBr.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22} . H_{20} . N_2 Br_4$.	
Br. — 50,63 pCt.	50,42 pCt.

Wird das Dibromadditionsprodukt für sich trocken in einem offenen Rohr erhitzt, so bildet sich als weisses Pulver das bromwasserstoffsaure Salz des Tetramethyldichinolylins, welches in Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt die freie Base mit dem Schmelzpunkt 232° C. liefert. — Ebenso erhält man durch Erhitzen des Tetrabromproduktes unter deutlichem Auftreten von Bromdämpfen das schon oben erwähnte bromwasserstoffsaure Salz des Tetramethyldichinolylins.

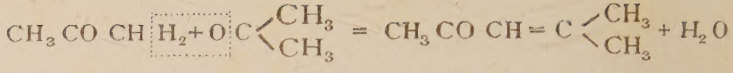
Ueber die Constitution des Tetramethyldichinolylins.

Die Analogie zwischen der Darstellung des Tetramethyldichinolylins aus Benzidin (Dianilin) und Aceton (Aceton und Aldehyd) und derjenigen des Dimethylchinolins aus Anilin und Aceton oder Aceton und Aldehyd lässt auf eine analoge Constitution des Tetramethyldichinolylins und des Dimethylchinolins schliessen. Da bekanntlich in letzterem die beiden Methylgruppen in den α und γ Stellungen des Pyridinkerns sich befinden, so ist anzunehmen, dass im Tetramethyldichinolylin die Methylgruppen auch in den γ-α Stellungen der beiden Pyridinkerne sich befinden. Demnach wird das Tetramethyldichinolylin als ein Di α— di γ Tetramethyldichinolylin zu bezeichnen sein.

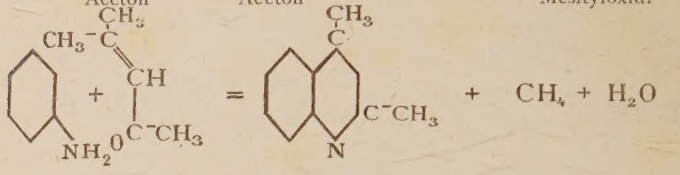


Di α — di γ Tetramethyldichinolylin.

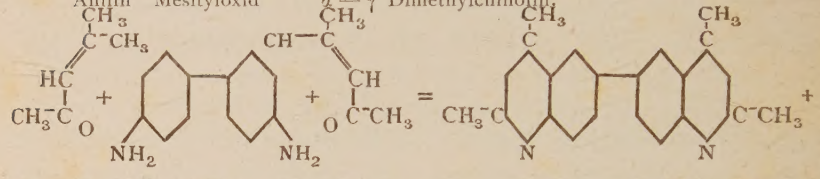
Den Verlauf der Reaktion bei der Bildung des Di α — di γ Tetramethyldichinolylins im Vergleich mit der Bildung des α — γ Dimethylchinolins ist auf folgende Weise auszudrücken:



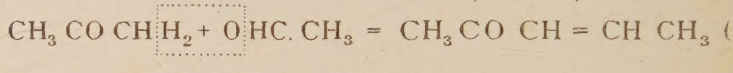
Aceton Aceton Mesityloxid.



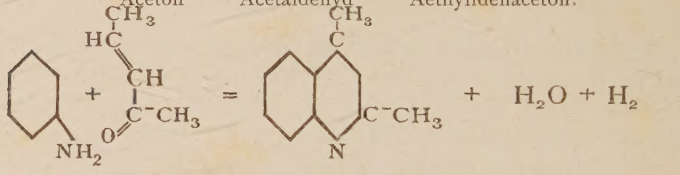
Anilin Mesityloxid α — γ Dimethylchinolin



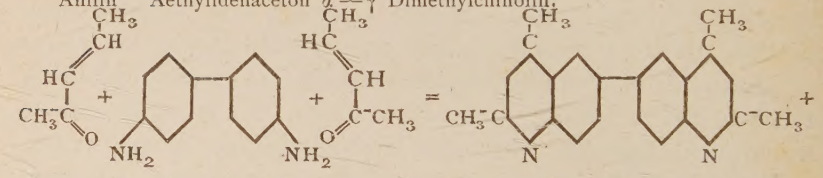
Mesityloxyd Benzidin Mesityloxyd Di α — di γ Tetramethyldichinolylin + 2 CH_4 + 2 H_2O.



Aceton Acetaldehyd Aethylidenaceton.



Anilin Aethylidenaceton α — γ Dimethylchinolin.



Aethyliden-aceton Benzidin Aethylidenaceton Di α — di γ Tetramethyldichinolylin + 2 H_2O + 2 H_2.

Zum Schlusse möchte ich noch bemerken, dass es mir gelungen war, wie schon oben erwähnt, bei der Einwirkung von Aceton, Azobenzol und Chlorzink bei einer Temperatur von 150° grössere Quantitäten von Benzidin zu erhalten. Hätte ich die Temperatur bis auf 180° C. steigen lassen, würde das Aceton auf das entstandene Benzidin weiter gewirkt haben und das Tetramethyldichinolylin würde also direct aus Azobenzol, statt aus Benzidin entstanden sein. Es ist auch wahrscheinlich, dass ein Gemisch von Aceton und Aldehyd schon bei niederer Temperatur auch auf Azobenzol bei Gegenwart von ZCl_2 oder auch Salzsäure in dieser Richtung einwirkt und auch das Tetramethyldichinolylin entsteht.